

Eur päisches Patentamt

Eur pean Patent Office

Office eur péen des brev ts

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 100 890

A2

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 83106777.2

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 08 F 220/18  
A 61 K 7/11

(22) Anmeldetag: 11.07.83

(30) Priorität: 22.07.82 DE 3227334

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
22.02.84 Patentblatt 84/8

(72) Erfinder: Straub, Ferdinand, Dr.  
Ziegelstrasse 20  
D-6832 Hockenheim(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(72) Erfinder: Sanner, Axel, Dr.  
Lorscher Ring 2C  
D-6710 Frankenthal(DE)

(72) Erfinder: Seib, Karl, Dr.  
Kriemhildstrasse 36  
D-6940 Weinheim(DE)

(72) Erfinder: Linke, Wolfgang, Dr.  
An der Froschlache 7  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(54) Copolymerisate und ihre Verwendung in Haarbehandlungsmitteln.

(57) Copolymerisate, erhalten durch radikalische Copolymerisation von

a) 20 bis 75 Gew. teilen mindestens eines C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylesters der (Meth)acrylsäure,

b) 5 bis 50 Gew. teilen mindestens eines stickstoffhaltigen, neutral reagierenden wasserlöslichen Monomeren,

c) 1 bis 25 Gew. teilen mindestens eines kationischen Gruppen enthaltenden Monomeren und

d) 1 bis 25 Gew. teilen mindestens einer mit a), b) und

c) copolymerisierbaren olefinisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Carbonsäure,

und die gemessen in Ethanol bei 25°C einen K-Wert nach Fikentscher von 15 bis 75 aufweisen.

EP 0 100 890 A2

Copolymerisate und ihre Verwendung in Haarbehandlungsmitteln

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Haarbehandlungsmittel, das universell als Filmbildner in Haarsprays und Haarfestigern sowie als Hilfsmittel in Shampoos und Haarkuren einsetzbar ist.

Für die Haarkosmetik werden wegen ihrer vorteilhaften Eigenschaften häufig Polymere mit sauren und/oder basischen Gruppen eingesetzt. Die bisherigen Hilfsmittel mit ionischen Gruppen sind zwar in neutralisierter Form gut wasserlöslich, meist aber schlecht verträglich mit unpolaren Treibgasen auf Alkanbasis, die aus ökologischen Gründen in zunehmendem Maße als Ersatz für Fluorkohlenwasserstoffe Verwendung finden. Eine Möglichkeit, die Verträglichkeit der Polymeren mit den unpolaren Treibgasen zu verbessern, ist in der USP 4 192 861 beschrieben. Darin wird vorgeschlagen, zur Verbesserung der Löslichkeit die Neutralisation der Filmbildner mit langketten Aminen durchzuführen. Die Verwendung von langketten Aminen bringt aber Geruchsprobleme mit sich, und außerdem sind solche Amine aus toxikologischen Gründen nicht erwünscht. Mit dem bisher üblichen 2-Amino-2-methylpropanol als Neutralisierungsmittel ist es zwar möglich, wasserhaltige Haarsprayformulierungen herzustellen (USP 4 261 972); die wasserhaltigen Haarsprays führen aber zu nassen Haaren, was nicht erwünscht ist. Andere Formulierungen enthalten verschiedene Wirkstoffe und Hilfsmittel im Gemisch (siehe DE-OS 30 44 738) und werden meist in wässriger Lösung als Shampoos oder zur Nachbehandlung gewaschener Haare verwendet. Es ist bekannt, daß Filmbildner mit ionischen Gruppen eine bessere Adhäsion auf den Haaren haben und besondere Wirkungen zeigen; ihre Formulierung in anderen Lösungsmitteln als Wasser und Alkoholen ist aber schwierig.

Das Ziel der vorliegenden Erfindung besteht somit in der Bereitstellung eines Filmbildners, der sich durch hervorragende haarfestigende Eigenschaften auszeichnet, und der mit polaren Lösungsmitteln, wie Wasser oder Alkoholen, und mit unpolaren Treibgasen, wie Propan und Butan gleichermaßen verträglich ist, bzw. sich in den genannten Flüssigkeiten gut lösen lässt. Überraschenderweise erhält man Produkte, die der gestellten Aufgabe entsprechen, durch radikalische Polymerisation von

- a) 20 - 75 Gewichtsteilen wasserunlöslichen Monomeren
- b) 5 - 50 Gewichtsteilen wasserlöslichen stickstoffhaltigen und neutral reagierenden Monomeren
- c) 1 - 25 Gewichtsteilen radikalisch polymerisierbare kationische Gruppen tragende Monomeren und

D/ro

d) 1 - 25 Gewichtsteilein radikalisch polymerisierbare ungesättigte Carbonsäuren,

wie in den Patentansprüchen 1 und 2 definiert ist.

05

Als wasserunlösliche Monomere (a) eignen sich erfindungsgemäß Acrylester bzw. Methacrylester. Es werden Ester aus C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> Alkoholen eingesetzt, wie insbesondere Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n- und tertiär Butylacrylat bzw. Butylmethacrylat oder Laurylacrylat. Auch Gemische der Acryl- bzw. 10 Methacrylester können verwendet werden.

Als wasserlösliche, stickstoffhaltige und neutral reagierende Monomere (b) für die erfindungsgemäßen Copolymeren haben sich vorzugsweise N-Vinyl-lactame erwiesen, wobei besonders N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcapro-15 lactam zu nennen sind.

N-Vinylactame zeichnen sich durch ihre gute Löslichkeit in Wasser und in organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen aus, und diese Eigenschaften übertragen sich auf die Copolymeren, obwohl N-Vinylactame nur zu 20 5 - 50 % eingesetzt werden; bevorzugt sind Mengen von 10 - 40 %.

Je nach Bedarf werden Monomere (c) mit kationischen Gruppen in Mengen von 1 - 25 % eingesetzt; man kann in Relation zu den anionischen Monomeren stöchiometrische Mengen an kationischen Monomeren einsetzen und erhält 25 dabei ein sogenanntes "inneres" Salz. Es ist aber auch möglich, einen Unterschub oder einen Überschub an basischen Monomeren zu verwenden.

Als Monomere mit basischen Gruppen sind alle radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Basen verwendbar; am besten geeignet sind N-Vinyl-30 amine wie N-Vinylimidazol und 1-Vinyl-2-methylimidazol.

Als Monomere d) mit anionischen Gruppen können erfindungsgemäß alle radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen verwendet werden. In Mengen von 1 - 25 %, bevorzugt 5 - 15 % 35 eingesetzt sind diese vorzugsweise Acrylsäure und Methacrylsäure, jedoch lassen sich auch andere der Definition von d) entsprechende Säuren, wie Ethacrylsäure oder Crotonsäure einsetzen.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren können nach den üblichen Polymerisationsverfahren der Lösungs-, Fällungs-, oder Suspensionspolymerisation hergestellt werden. Bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem die Monomeren langsam zu einem polymerisierenden Gemisch zudosiert werden, da so eine gleichmäßige Polymerisation gewährleistet wird. Als Initiatoren für die 40

Polymerisation werden die üblichen Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Di-tert-butylperoxid, tert-Butylhydroperoxid u.a. sowie Azostarter wie Azo-bis-isobutyronitril in Mengen von 0,5 - 5 Gewichtsteilen verwendet. Die Molgewichte 05 der Polymeren liegen zwischen 5000 - 300 000, was etwa einen K-Wert von 15 - 75 entspricht. Die K-Werte wurden gemäß Fikentscher "Cellulosechemie" 13, 58-64 (1932) bei 25°C in Ethanol als Lösungsmittel bestimmt.

Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

10

#### Beispiele

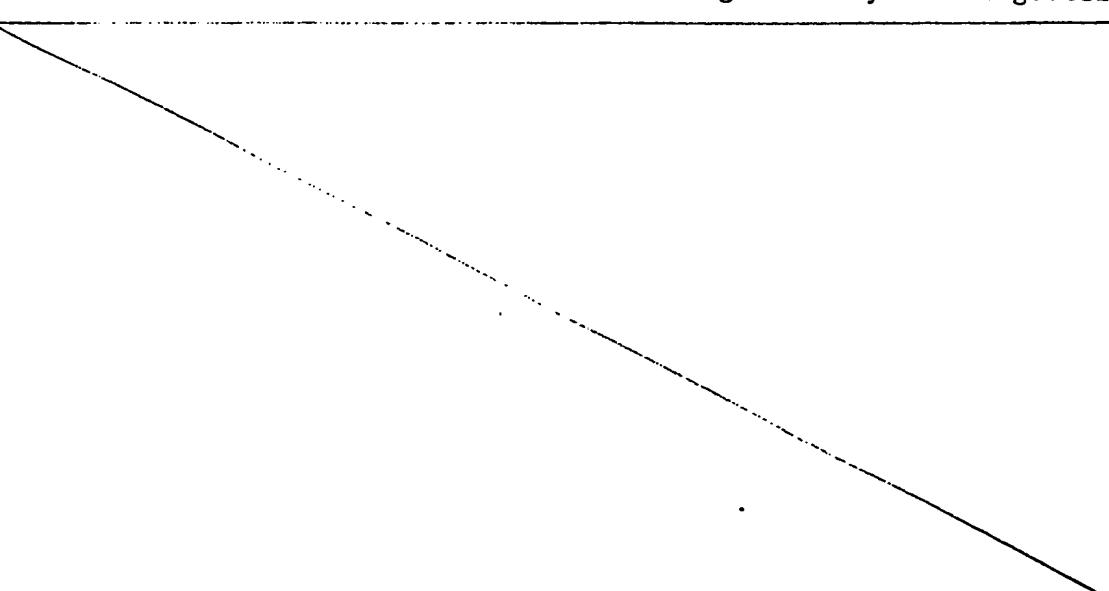
##### A. Herstellung des Filmbildners

###### 15 Beispiel 1

- In einen 1 l Kolben mit Rührer, Rückflußkühler und zwei Zulauftröpftrichtern werden 10 % einer Mischung aus 90 Teilen Vinylpyrrolidon, 160 Teilen tert-Butylacrylat, 26 Teilen Methacrylsäure, 28 Teilen Vinylimidazol und 20 300 Teilen Isopropanol sowie 10 % einer Mischung aus 50 Teilen Isopropanol und 45 Teilen tert-Butylperpivalat vorgelegt, der Inhalt bis zum Sieden hochgeheizt und unter Rühren die restlichen 90 % der Mischungen innerhalb von 7 Stunden gleichmäßig zugefahren. Es entsteht eine klare, gelbliche, viskose Lösung. Nach Beendigung des Zufahrens wird noch zwei 25 Stunden bei Temperatur belassen und dann abgekühlt. Zu einer 3%igen isopropanolsichen Lösung können bei 0°C 69 % Propan/Butan zugegeben werden, bis eine Trübung auftritt.

Nach den Angaben gemäß Beispiel 1 wurden folgende Polymere hergestellt.

30



Bei- spiel	ungesättigte Säure	ungesättigte Säure	wasserlösliches Monomere	Löslichkeit	
				wasserunlösliches Monomere	Alkohol Propan/Butan
05	54 MAS	54 VI	60 NVP	132 tBA	klar 46 %
3	13,5 MAS	13,5 VI	60 NVP	213 tBA	klar 76 %
4	27 MAS	27 VI	60 NVP	186 EA	klar 35 %
5	21 AS	27 VI	60 NVP	192 tBA	klar 65 %
6	27 MAS	27 VI	60 NVP	186 LA	klar 92 %

MAS = Methacrylsäure, AS = Acrylsäure, VI = Vinylimidazol

NVP = N-Vinylpyrrolidon, EA = Ethylacrylat, LA = Laurylacrylat,

tBA = tert. Butylacrylat

## B) Haarsprayformulierungen

7.	Copolymerisat gemäß Beispiel 1	4,0 Gew.%
	Ethanol/Isopropanol	66,0 Gew.%
05	Propan/Butan 40 : 60	30,0 Gew.%
	Trübungspunkt	-35 °C
8.	Copolymerisat gemäß Beispiel 1	4,0 Gew.%
	Ethanol	56,0 Gew.%
10	Methylenchlorid	10,0 Gew.%
	Propan/Butan 40 : 60	30,0 Gew.%
	Trübungspunkt	-35 °C
9.	Copolymerisat gemäß Beispiel 1	4,0 Gew.%
15	Ethanol	31,0 Gew.%
	Methylenchlorid	35,0 Gew.%
	Propan/Butan 40 : 60	30,0 Gew.%
	Trübungspunkt	-35 °C

Patentansprüche

1. Copolymerivate, erhalten durch radikalische Copolymerisation von

- 05        a) 20 bis 75 Gew.teilen mindestens eines C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylesters der (Meth)acrylsäure,
- 10        b) 5 bis 50 Gew.teilen mindestens eines stickstoffhaltigen, neutral reagierenden wasserlöslichen Monomeren,
- 15        c) 1 bis 25 Gew.teilen mindestens eines kationische Gruppen enthal tenden Monomeren und
- d) 1 bis 25 Gew.teilen mindestens einer mit a), b) und c) copolymerisierbaren olefinisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäure,

und die gemessen in Ethanol bei 25°C einen K-Wert nach Fikentscher von 15 bis 75 aufweisen.

20 2. Copolymerivate nach Anspruch 1 erhalten durch Copolymerisation von

- a) Ethyl-, n- oder t-butyl-, oder Lauryl(meth)acrylat oder deren Gemischen
- b) N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactan oder deren Gemischen,
- c) N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methyl-imidazol oder deren Gemischen
- 25        und
- d) (Meth)acrylsäure.

3. Haarbehandlungsmittel enthaltend als Filmbildner Copolymerivate gemäß Anspruch 1 oder 2.

30

D

